高分子ゲルの膨潤と力学物性

高分子ゲルに外から変形を加えた場合に起こる膨潤平衡の変化、およびそれにより誘起される応力緩和について紹介する。

瀧川 敏算 Toshikazu Takigawa
京都大学生体医療工学研究センター

升田 利史郎 Toshiro Masuda
京都大学工学部

1. はじめに

ゲルは寒天やゼリーなどの食品として古くから身近に存在している物質である。近年、ゲルは医用材料、農業資材、あるいは制振材などの工業材料に広く使用され始めている¹⁾。これにともない、ゲルの応用を目的とした研究が活発に行われるようになった。一方では、田中によるゲルの体積相転移の発見以来²⁾、ゲルは化学の対象としてのみならず、物理の対象としても注目を集めるようになってきている。現在では、ゲルの物理はソフトマテリアルの物理の一分野を形成するようになっている。

高分子ゲルの力学的性質は多くの研究者により調べられてきた^{3)~9)}。これらの研究では、ゲルの力学試験は主に空気中で行われている。このような空気中での力学試験では、ゲル自身に関する力学性質に関する知見が得られる。これはゲルの構造と物性の関係を調べるために重要である。一方、溶媒中でのゲルの力学測定では外部からの力学的な刺激（変形あるいは力）の印加により、ゲルの体積（濃度、あるいは膨潤度）が変化する。これはゲルと溶媒が1つの熱力学的な系を構成し、この系が半開放系であるため、外からの仕事

の印加がゲル中の溶媒分子数を変化させるように働くからである¹⁰⁾。Chiarelli らは¹¹⁾、膨潤平衡の変化に伴い外から印加した応力も変化することを実験により明らかにしている。しかし現在のところ、変形の印加による膨潤平衡状態の変化を定量的に調べた研究は非常に少ない。溶媒中でゲルの力学挙動を詳しく調べることは、ゲルの力学的性質のみならず、ゲルと溶媒からなる系の熱力学的性質を理解する上で非常に重要であり、また興味深い問題でもある。近年、ゲルをアクチュエーターとして使用する試みが行われているが、この種のアクチュエーターは溶媒中で使用することを前提としている。このため溶媒中でのゲルの力学挙動に関する研究は、ゲルをアクチュエーターとして使用するための基礎としても重要である。ここでは、膨潤溶媒中でゲルに一軸伸長変形を印加した後の膨潤と応力緩和挙動についてのわれわれの研究^{12),13)}を紹介する。

2. 変形下での膨潤平衡状態

ポアソン比 (μ) は弾性定数の一種である。等方的な線形弾性体を x 方向に一軸伸長した場合、 μ は $\mu = -\epsilon_y / \epsilon_x (= -\epsilon_z / \epsilon_x)$ で定義される。ここで ϵ_i ($i=x, y, z$) は i 方向に印加した微小ひずみを表わす。 $\mu=1/2$ のときには変形の前後で体積が変化しな

Swelling and Mechanical Properties of Polymer Gels

瀧川敏算 京都大学生体医療工学研究センター (606-01 京都市左京区聖護院川原町 53) 助手 (写真左)

1982 年阪大大学院基礎工学研究科修士課程修了。1987 年より京大生医工研助手。

升田利史郎 京都大学工学部材料化学教室 (606-01 京都市左京区吉田本町) 教授、工博 (写真右)

1960 年京大工学部工業化学科卒、1962 年大学院修士課程修了。1965 年京大工学部助手、1970 年講師、1978 年助教授、1987 年京大生医工研教授、1994 年より京大工学部教授。専門は高分子液体のレオロジー。

い。線形弾性体では μ は体積弾性率 (K) とずり弾性率 (G) を用いて

$$\mu = (3K - 2G) / 2(3K + G) \quad (1)$$

と書くことができる¹⁴⁾。空気中でのゲルの力学試験では長時間の測定のために溶媒の蒸発が起こるが、この影響が小さく無視できる場合には、 μ はゲル自身の圧縮性のみで決まる。このゲルに固有の μ を μ_0 とする。一方、溶媒中でゲルにひずみを印加すると、外から印加した仕事 (= 力 $\times$ 移動距離) により膨潤平衡が変化し、平衡になるまでの間の ϵ_y (および ϵ_z) は時間と共に変化する。このため、 μ も時間に依存する量となる。変形を加えた直後では、ゲルの膨潤が起こらないため、 μ は μ_0 となる。ゲルが非圧縮性なら $\mu_0 = 1/2$ である。一方、長時間経過した後では μ は平衡値 (μ_∞) を示す。この μ_∞ はゲルの自由エネルギーから計算することができる。

以下では高分子鎖と溶媒は非圧縮性と仮定し、等方性のゲルのみを取り扱う。また、外から印加したひずみ、およびそれによって引き起こされる膨潤度の変化が小さい場合を考える。溶媒中にある電気的中性のゲルの単位体積当りの自由エネルギー (F) は、外からの変形が加えられてない場合、 $F = F_0 + F_{\text{mix}} + F_{\text{el}}$ と書くことができる。ここで、 F_0 は網目高分子と溶媒の自由エネルギーであり、 F_{mix} と F_{el} は、各々混合と高分子鎖の弾性の自由エネルギーである。非変形下の平衡膨潤状態は F の体積 (V) に関する微分 ($\partial F / \partial V$) が 0 になることから決まる。この非変形下では平衡状態にあるゲルに外から変形を加えたときには、系の自由エネルギー (F') は $F' = F + W$ となる。 W は外部から加えられた仕事である。いま考えている系では溶媒の出入りが許されている半開放系であるため、溶媒が移動することによりゲルの膨潤応力 (浸透圧) が 0 となるような変形下の平衡状態が実現される¹⁰⁾。ゲルに一軸伸長変形 (伸長方向を x 方向とする) を印加することによる膨潤平衡の変化を具体的に計算するために、 F_{mix} 、 F_{el} に Flory 型の自由エネルギーを用いると、ある任意の微小ひずみを印加した場合の膨潤による体積変化の指標となる μ_∞ が $1/6$ となることがわかる¹²⁾。また、 G と μ が既知のときには、(1) 式より K の値が決まる。 G と μ_∞ を用いて (1) 式から K を決めた場合、この K は浸透圧に関係した体積弾性率になる (以下、 K_{0s} と記す)。 K_{0s} は、 $K_{0s} = 7G/6$ となり、 G と K_{0s} はほぼ同程度の値になる¹²⁾。また、平衡状態にあるゲルにかかっている伸長応力 ($\tilde{\sigma}_x$) が $\tilde{\sigma}_x = 7G\epsilon_x/3$ となることも示される¹²⁾。

3. 変形下のゲルの膨潤の動力学

よく知られているように、水で膨潤したポリアクリルアミド (PAAm) ゲルをアセトンに入れるとゲルは収縮する。また収縮したゲルを水に入れるとゲルは再び膨潤する。この膨潤あるいは収縮はゲルの表面から時間の経過と共にゲル内部に進行していく。このため膨潤あるいは収縮の途中ではゲルの膨潤度 (あるいは濃度) は空間的に不均一になっている。このため、ゲルの膨潤の時間変化を記述するためには、ゲル中の微小体積要素に注目し、その運動方程式を解かなければならない。外から変形を印加した後のゲルの応力緩和を調べるためには、微小要素に対する構成方程式も必要となる。ゲル中の微小体積要素の運動方程式は、すでに田中らにより示されているが¹⁵⁾、後で述べるようにその運動方程式はモードの異なる 2 種類の拡散方程式に書き直すことができる。

変形停止後の膨潤過程でゲルの微小体積要素にかかる全応力 (s) および全ひずみ (u) は、 $s = \tilde{s} + s'$ 、 $u = \tilde{u} + u'$ と書けるとする¹³⁾。ここで、 $\tilde{s}$ と s' は、各々外部から印加した応力と膨潤により応力である。また、 $\tilde{u}$ は外から印加したひずみであり、 u' は膨潤による生じるひずみである。ここで s 、 u などはテンソル量である。また、 $\tilde{u}$ および u' の基準状態は非変形下の平衡膨潤状態である。力学試験中では、ゲルには s (全応力) に対応する力がかかっているが、実際にわれわれの測定にかかる力 (応力) は $\tilde{s}$ に対応するものだけである。 s' は、外からの仕事の印加により自由エネルギーが変化し非変形下の膨潤平衡状態から変形下の新しい膨潤平衡状態に移行する駆動力に対応している。体積要素が孤立して存在している場合には、 s' は浸透圧に対応する量であるが、ゲル中ではまわりの要素からの束縛を受けるため非等方的であり、また非対角成分も持つ。 s' と $\tilde{s}$ は

$$s' = 2G(u' - \frac{1}{3}\text{Tr}(u')I) + K_{0s}\text{Tr}(u' - u'_\infty)I \quad (2)$$

および

$$\tilde{s} = 2G\tilde{u} + pI = 2G(u - u') + pI \quad (3)$$

と書くことができる。 I は単位テンソルを、 u'_∞ は変形下での平衡状態の u' を示す。 p は未定係数であり、境界条件から決定される。(3) 式からわかるように、 u' で決まる状態は外部から印加された応力 ($\tilde{s}$) を規定する“基準状態”と考えることができる^{12), 13)}。この状態は時間と共に変化する。

先に述べたように、伸長停止後のゲルの膨潤は、変形前の熱力学的安定状態から変形下での安定状態への変化に対応している。この膨潤は外から印加した変形

とは力学的には独立に起こると仮定している。このため、変形停止後のゲルの膨潤の動力学は $\mathbf{u}'$ (あるいはそれに対応する変形ベクトル ($\mathbf{v}'$) の時間変化を用いて表わすことができる。 $\mathbf{u}'$ の ij 成分 [$u'_{ij} = (1/2)((v'_j/x_i) + (v'_i/x_j))$], ($x_i, x_j = x, y, z$) で関係づけられている。田中らが示した運動方程式¹⁵⁾を $\mathbf{v}'$ に適用し解を求めるとゲルの膨潤が決まるが、この式は非線形であるのでそのままでは取り扱いにくい、しかし、この式は変数を変換することによりモードの異なる2種類の拡散方程式に分離することができる。その結果、体積要素の膨潤の時間変化は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \text{Tr}(\mathbf{u}') = D_L \nabla^2 \text{Tr}(\mathbf{u}') \quad (4)$$

および

$$\frac{\partial}{\partial t} \text{rot}(\mathbf{v}') = D_T \nabla^2 \text{rot}(\mathbf{v}') \quad (5)$$

で決まることになる¹²⁾。ここで $\text{Tr}(\mathbf{A})$ はテンソル $\mathbf{A}$ の対角和を表わす。ゲル中の微小要素の体積変化は $\text{Tr}(\mathbf{u}')$ で表されるため (4) 式は要素の体積の時間発展を決める式である。ある時間でのゲル全体の膨潤度は $\text{Tr}(\mathbf{u}')$ を積分することで得られる。一方、(5) 式は $\mathbf{v}'$ の回転に対する拡散方程式であり、体積変化を伴わない変形の時間発展を決める。この拡散は、ずり弾性率が存在するために起こるものであり通常の溶液では見られない。弾性波の伝搬を記述する運動方程式との類似性から、(4) 式が示す拡散を縦モードの拡散、(5) 式の示す拡散を横モードの拡散と考えることができるかもしれない。これらの式に現れる定数 (D_L および D_T) は、各々、縦および横のモードの拡散に対応する拡散係数であり、先に示した K_{0s} と G との関係から $D_L : D_T = 5 : 2$ となる。変形停止後の微小要素の応力緩和は、 $\mathbf{u}'$ が求まれば、(3) 式から計算することができる。

4. 角柱ゲルの膨潤と応力緩和

十分長い角柱ゲルでは、長さ方向 (x 方向) に一軸伸長した後のゲルの体積変化と応力緩和が比較的簡単に計算できる。この形状のゲルでは、 x 方向の拡散が無視でき、拡散は二次元 (y, z 方向) になる。先に示したように、体積要素の膨潤の特性緩和時間は縦モードの特性緩和時間 (τ_L) となる。ゲルの微小体積要素では $\text{Tr}(\tilde{\mathbf{u}}) = 0$ であるため $\text{Tr}(\mathbf{u}') = \text{Tr}(\mathbf{u})$ である。これから、一軸伸長変形停止後の角柱ゲルの体積の変化量 (δV) は、 $\delta V = \text{Tr}(\boldsymbol{\epsilon}) = \epsilon_x + 2\epsilon_y$ となる

実線は理論から計算したものであり、シンボルは PAAm ゲルについての実験から得られた値である。

図1 一軸伸長停止後の相対ひずみの時間依存性

($\boldsymbol{\epsilon}$: ひずみテンソル)。ここで ϵ_x は定数であるため、 ϵ_y は δV と同様の時間依存性を示すことになる。さらに、 ϵ_y の時間 (t) 変化も τ_L で特徴づけられる。

$$\Delta\epsilon_y = \epsilon_y(t=\infty) - \epsilon_y(t)$$

$$\Delta\epsilon_{y0} = \epsilon_y(t=\infty) - \epsilon_y(t=0)$$

とした場合の ($\Delta\epsilon_y/\Delta\epsilon_{y0}$) の時間変化を図1の実線で示す¹²⁾。

一軸伸長変形の場合では、伸長方向の応力 ($\tilde{s}_{xx}$) は $\tilde{s}_{xx} = 3G(u_{xx} - u'_{xx})$ となる。伸長変形停止後の応力緩和では、 u_{xx} 一定であるので、膨潤による u'_{xx} の増加に伴い $\tilde{s}_{xx}$ が減少することになる。一軸伸長停止後の応力緩和を計算するためには $\mathbf{v}'$ あるいは $\mathbf{u}'$ の時間変化が必要となる。十分長いゲルでは、 $\mathbf{v}'$ の膨潤は二次元的 (y および z 方向) であるが、外部応力の基準状態を規定する $\mathbf{v}'$ の x 成分 (v'_x) は、時間に依存するようになる。これは、 y および z 方向に体積が緩和 (膨潤) した後、要素がその体積を一定に保ちながら最も安定な形状へと三次元的に変化する過程が存在するためである。この v'_x (あるいは u'_x) の緩和は体積要素がずり弾性率を持つことによる横モードの緩和であり、応力緩和もこの横モードの緩和になる。先に述べたように $D_L : D_T = 5 : 2$ であり、拡散の特性緩和時間が拡散係数の逆数に比例することから、横モードの特性緩和時間 (τ_T) は縦モードの特性緩和時間、 τ_L より 2.5 倍長くなる。伸長方向のゲル全体に対する応力 ($\tilde{\sigma}_x$) は各要素に働いている応力 ($\tilde{s}_{xx}$) を積分すればよい。この場合、 $\tilde{\sigma}_x$ の時間変化も τ_T で特徴づけられる。図2の実線は $\tilde{\sigma}_x$ の時間 (t) 変化の様子を

図中の実線および破線は、各々理論から求めた横モードと縦モードの緩和曲線である。シンボルは PAAm ゲルでの実験値である。

図 2 一軸伸長停止後の応力の時間依存性

示したものである¹³⁾。

ここで

$$\Delta \tilde{\sigma}_x = \tilde{\sigma}_x(t) - \tilde{\sigma}_x(t=\infty)$$

$$\Delta \tilde{\sigma}_{x0} = \tilde{\sigma}_{x0}(t=0) - \tilde{\sigma}_x(t=\infty)$$

である。

一方、 u' が等方的と考えてもよい場合、つまり $u' = \text{Tr}(u')I/3 = \text{Tr}(u)I/3$ と近似できる場合には、応力緩和は τ_L で決まることになる。この場合の $\tilde{\sigma}_x$ の時間変化が図 2 の破線である^{12),13)}。

5. ポリアクリルアミドゲルの膨潤と応力緩和

図 1 のシンボルは角柱状の PAAm ゲルを 10% 伸長し停止後の $\Delta \epsilon_y / \Delta \epsilon_{y0}$ の変化の様子を示したものである¹²⁾。初期 Young 率 (E_0) の異なる 4 種類のゲルのひずみの変化はほぼ同一の挙動を示すことがわかる。長時間側ではデータがかなりばらついているが、実験と理論は大体一致していることもわかる。

図 2 に図 1 と同じ PAAm ゲルの $\Delta \tilde{\sigma}_x / \Delta \tilde{\sigma}_{x0}$ の時間変化を示す¹²⁾。4 種類のゲルは同じ応力緩和挙動を示すことがわかる。また、応力緩和の実験結果は、横モードの緩和より縦モードの緩和で良く表わされることもわかる。この実験で用いた PAAm ゲルの長さ (l_x) と幅 (l_y, l_z ; $l_y = l_z$) の比 (l_x/l_y) は約 10 である。 l_x/l_y が 10 程度では x 方向の拡散の影響が無視できないため、応力緩和が縦モードとして見られたのかも知れないが、詳細はまだ不明である。

文 献

- 1) 例えば、荻野一善、長田義仁、山内愛造：ゲル-ソフトマテリアルの基礎と応用，産業図書 (1991)
- 2) T. Tanaka: *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 820 (1978)
- 3) E. Geissler, A.M. Hecht: *Macromol.*, **13**, 1276 (1980)
- 4) E. Geissler, A.M. Hecht: *Macromol.*, **14**, 185 (1981)
- 5) K. Nishinari, M. Watase, M. Nambu: *Polym. Commun.*, **24**, 1276 (1983)
- 6) K. Nishinari, M. Watase: *Polym. J.*, **21**, 567 (1983)
- 7) S.H. Hyon, W.I. Cha, Y. Ikada: *Polym. Bull.*, **22**, 119 (1989)
- 8) T. Takigawa, H. Kashiwara, T. Masuda: *Polym. Bull.*, **24** (1990)
- 9) K. Urayama, T. Takigawa, T. Masuda: *Macromol.*, **26**, 3092 (1993)
- 10) S. Hirotsu, A. Onuki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **58**, 1508 (1989)
- 11) P. Chiarelli, P.J. Bassar, D. De Rossi: *Biorheology*, **29**, 383 (1992)
- 12) T. Takigawa, K. Urayama, Y. Morino, T. Masuda: *Polym. J.*, **25**, 929 (1993)
- 13) T. Takigawa, K. Urayama, T. Masuda: *Polymer Gels and Networks*, **2**, 59 (1994)
- 14) 例えば、山本三三三：物体の変形学，誠文堂新光社，(1972)
- 15) T. Tanaka, D.J. Fillmore: *J. Chem. Phys.*, **70**, 1214 (1979)